

PAT-NO: JP409141190A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09141190 A

TITLE: METHOD FOR FORMING MULTILAYER COATING FILM AND
METAL CAN
COATED WITH MULTILAYER COATING FILM

PUBN-DATE: June 3, 1997

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAKAJIMA, YOSHIMOTO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOYO INK MFG CO LTD

N/A

APPL-NO: JP07300853

APPL-DATE: November 20, 1995

INT-CL (IPC): B05D001/36, B05D003/06 , B05D007/14 , B05D007/24

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a multilayer coating film, which is curable by ultraviolet rays and has excellent curable property and an advantage from a view point of energy saving, in the outer face coating of metal cans, especially two-piece cans.

SOLUTION: A printing ink which has radical-polymerizable property and is curable by ultraviolet rays and consists of a nitrogen-free radical polymerization initiator, a pigment and monomers and/or pre polymers having radical- crosslinking ethylenic unsaturated double bonds is printed and a coating material having cation-polymerizable or radical-polymerizable property

and ultraviolet ray curable property is applied further to the ink, and
ultraviolet rays are irradiated to cure the printed ink layer and the coating
material layer on the ink layer at once.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-141190

(43)公開日 平成9年(1997)6月3日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D	1/36		B 0 5 D	1/36 B
	3/06	1 0 2		3/06 1 0 2 Z
	7/14			7/14 F
	7/24	3 0 1		7/24 3 0 1 T

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平7-300853

(22)出願日 平成7年(1995)11月20日

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 中嶋 由元

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

(54)【発明の名称】 多層塗膜形成方法、および多層塗膜で被覆されてなる金属缶

(57)【要約】

【課題】 金属缶、特にツーピース缶の外面塗装において、硬化性に優れると共に、省エネルギーの点でも優れる紫外線硬化型の多層塗膜を形成する。

【解決手段】 下記(1)～(3)を含有して成るラジカル重合性紫外線硬化型印刷インキを印刷後、その上にカチオン重合性またはラジカル重合性の紫外線硬化型塗料を塗装し、紫外線を照射することにより、印刷インキ層とその上の塗料層とを一度に硬化せしめる多層塗膜形成方法。

(1)窒素を含有しないラジカル重合開始剤

(2)ラジカル架橋性のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー及び／またはプレポリマー

(3)顔料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(1)～(3)を含有して成るラジカル重合性紫外線硬化型印刷インキを印刷後、その上にカチオン重合性またはラジカル重合性の紫外線硬化型塗料を塗装し、紫外線を照射することにより、印刷インキ層とその上の塗料層とを一度に硬化せしめる多層塗膜形成方法。

(1) 窒素を含有しないラジカル重合開始剤

(2) ラジカル架橋性のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー及び／またはプレポリマー

(3) 顔料

【請求項2】 金属缶の外面に、下記(1)～(3)を含有して成るラジカル重合性紫外線硬化型印刷インキを印刷後、その上にカチオン重合性またはラジカル重合性の重合性紫外線硬化型塗料を塗装し、紫外線を照射することにより、印刷インキ層とその上の塗料層とを一度に硬化せしめた多層塗膜で被覆されてなる金属缶。

(1) 窒素を含有しないラジカル重合開始剤

(2) ラジカル架橋性のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー及び／またはプレポリマー

(3) 顔料

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化性及び密着性に優れた多層塗膜の形成方法に関し、詳しくは金属缶体の外面塗装に好適な多層塗膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】金属缶の外面は従来より印刷インキ層、トップコート層からなる多層塗膜によって被覆されている。係る従来の外面塗装は、金属缶、特にツーピース缶においては、印刷インキを印刷した後直ちに、その上にトップコート塗料を塗装し、印刷インキ層とトップコート層とをの両方を同時に熱硬化することが一般的であった。しかしながら、上記インキ及びトップコート塗料は、熱硬化性であるため多大なエネルギーを必要とする。また、溶剤を含有する場合は、大気汚染の原因となる溶剤の排出という問題があり、この処理には専用の設備を設置する必要がある。

【0003】省エネルギー、環境対策の観点から紫外線硬化型のインキ、紫外線硬化型のトップコート塗料が検討された。省エネルギーの観点からはインキ、トップコートの両方を紫外線硬化型とすることが望ましい。

【0004】紫外線硬化型には、ラジカル重合性とカチオン重合性があることが知られている。従って、インキ／トップコート塗料の組み合わせとしては、ラジカル重合性／ラジカル重合性、ラジカル重合性／カチオン重合性、カチオン重合性／ラジカル重合性、カチオン重合性／カチオン重合性の組み合わせが考えられる。

【0005】カチオン重合性の印刷インキの場合、使用されるプレポリマーが顔料分散性の点で劣り、またカチ

オン重合性の材料の選択肢が限られるため、一般的にラジカル重合性の印刷インキが好ましく、インキ／トップコート塗料の組み合わせとしては、ラジカル重合性／ラジカル重合性、ラジカル重合性／カチオン重合性の組み合わせが好ましい。

【0006】また、ラジカル重合性の場合、照射雰囲気中の酸素がラジカル重合の禁止剤となるため、トップコート塗料に用いた場合硬化不良を起こす。一方、カチオン重合性の場合、酸素による硬化阻害は起こらない。従って、トップコート塗料としてはカチオン重合性のものがより好ましい。

【0007】しかしながら、未硬化のラジカル重合性の印刷インキ層の上にカチオン重合性トップコート塗料を塗装し、紫外線を照射することにより両層を同時に硬化しようとした場合、ラジカル重合性印刷インキに使用される一般的にアミン系の光重合開始剤が、カチオン重合性トップコート塗料の硬化を阻害するという問題点があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、未硬化の印刷インキの上に、トップコート塗料を塗装し、印刷インキ層およびトップコート塗料層を同時に紫外線硬化する、硬化性に優れた多層塗膜形成方法、および多層塗膜で被覆されてなる金属缶を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、第1の発明は、下記(1)～(3)を含有して成るラジカル重合性紫外線硬化型印刷インキを印刷後、その上にカチオン重合性またはラジカル重合性の紫外線硬化型塗料を塗装し、紫外線を照射することにより、印刷インキ層とその上の塗料層とを一度に硬化せしめる多層塗膜形成方法である。

(1) 窒素を含有しないラジカル重合開始剤

(2) ラジカル架橋性のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー及び／またはプレポリマー

(3) 顔料

【0010】さらに、第2の発明は、金属缶の外面に、下記(1)～(3)を含有して成るラジカル重合性紫外線硬化型印刷インキを印刷後、その上にカチオン重合性またはラジカル重合性の紫外線硬化型塗料を塗装し、紫外線を照射することにより、印刷インキ層とその上の塗料層とを一度に硬化せしめた多層塗膜で被覆されてなる金属缶である。

(1) 窒素を含有しないラジカル重合開始剤

(2) ラジカル架橋性のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー及び／またはプレポリマー

(3) 顔料

【0011】

【発明の実施の形態】

【0012】本発明の多層塗膜形成方法において用いら

れる印刷インキは、ラジカル重合性のものであり、開始剤として(1)窒素を含有しないラジカル重合開始剤を用いることが重要である。すなわち、(1)窒素を含有しないラジカル重合開始剤を用いることによって、トップコート塗料層の硬化を阻害しないようにできたものである。このような、(1)窒素を含有しないラジカル重合開始剤としては、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾイン、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノ

ン、チオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイド等を使用できる。
【0013】(2)ラジカル架橋性のエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー及び/またはプレポリマーのうち、モノマーとしては、例えば、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジチレングリコール(メタ)アクリレート、1・6-ヘキサジオール(メタ)アクリレート、1・3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等がある。また、多価フェノールのエチレンオキサイド付加物とアクリル酸またはメタクリル酸との反応生成物も用いられる。

【0014】また、プレポリマーとしては、従来より公知のものでよく、例えばビスフェノールAとエピクロロヒドリンより作られた樹脂またはフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸とエピクロロヒドリンより作られた樹脂等とアクリル酸またはメタクリル酸との反応生成物、水酸基過剰の脂肪酸変性アルキッド樹脂とアクリル酸またはメタクリル酸との反応生成物、不飽和ポリエステル等がある。

【0015】(3)顔料としては、従来より使用している任意のものが使用可能である。

【0016】組み合わせられるトップコートとしては、ラジカル重合性またはカチオン重合性共に使用することができる。酸素による硬化阻害を受けにくいという点でカチオン重合性が望ましい。ラジカル重合性トップコートとしては、前記印刷インキに用いられた顔料以外の材料が同様に用いられる他、光重合開始剤としては窒素を含有するものも使用できる。また、カチオン重合性トップコートとしては、一般的な脂環式エポキシ樹脂が用いられる。

【0017】本発明の金属缶は、アルミ、ブリキ、TFS等の金属缶や、更にこれら金属に下地塗料が塗装された金属缶、あるいは前記金属にプラスチックフィルム等が被覆された金属缶の外面に、窒素を含有しないラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合性紫外線硬化型印刷

インキを印刷し、未硬化の印刷インキ層の上にトップコート塗料を塗装し、紫外線を照射することによって塗膜を硬化せしめたものである。

【0018】なお、本発明の多層塗膜形成方法、多層塗膜で被覆してなる金属缶は、紫外線硬化の後に、必要に応じて加熱炉において後加熱し反応を進めることにより硬度を上昇させてもよい。この加熱は、外面塗装の形成後に行われる内面塗装の熱硬化と同時にすることも可能である。

10 【0019】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが本発明はこれらの例にのみ限定されるものではない。なお、例中の部は重量基準である。

【0020】実施例1～3、比較例1、2

印刷インキの調整

印刷インキとしてポリエステルアクリレート50部にジエチレングリコールジアクリレート10部、“表1”の各光重合開始剤5部を添加し、更に顔料としてフタロシアニンブルー30部を3本ロールミルにて練肉分散せしめた。

20 【0021】トップコート塗料の調整

トップコート塗料には、カチオン重合型として、脂環式エポキシ90部、ポリオール5部にUCC社UVI-6990を5部添加したものを用いた。ラジカル重合型として、エポキシアクリレート60部、トリメチロールプロパントリアクリレート20部、2-エチルヘキシルアクリレート10部、ベンゾフェノン5部、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルを3部混合したものを用いた。

30 【0022】下地としてアルミ板を使用し、この上に各印刷インキをRIテスターで15mg/dm²の塗布量で印刷し、その後直ぐに各トップコート塗料を60mg/dm²の塗布量で塗装し、その直後に160W/cmの強度を有する高圧水銀灯の下10cmのところをコンベアに乗せ照射硬化させた。この時のコンベアの速度は20m/minであった。また照射硬化後、後加熱を200℃で60秒行った。硬化性、得られた塗膜について密着性、硬度を評価した。結果を“表2”に示す。

【0023】

硬化性；○・・・タックフリーの状態

×・・・タックがある状態

40 【0024】密着性；硬化塗膜の1cm四方の部分に1mmのマスをカッターナイフで100個作り、セロテープをその部分に密着させて素早く剥がし剥離しなかったマスの数で評価

【0025】硬度；塗膜に鉛筆でキズをつけて、キズの付く硬度を示した

50 【0026】“表2”から明らかな様に、比較例1及び2の様なアミン系の光重合開始剤を用いた従来型インキでは、トップコート塗料にカチオン重合性のもを使用した場合に硬化しない。しかし、アミン系の光重合開始

剤を用いない実施例1～3のようなラジカル重合性インキはトップコートがカチオン重合性でも硬化性、密着性及び硬度に優れた塗膜を形成することができた。また、トップコートにラジカル重合型を使用した場合は、酸素*

*による硬化阻害の影響と判断されるが、カチオン重合型にくらべ若干硬度が劣っていた。

【0027】

【表1】

表1

	光重合開始剤
実施例1	1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエタン
実施例2	ベンジルメチルケタル
実施例3	2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン
比較例1	ベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン
比較例2	ベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル

【0028】

※ ※【表2】

表2

	ラジカル型F/V			カチオン型F/V		
	硬化性	密着性	硬度	硬化性	密着性	硬度
実施例1	○	100	2H	○	100	4H
実施例2	○	100	2H	○	100	4H
実施例3	○	100	2H	○	100	4H
比較例1	○	100	H	×	—	—
比較例2	○	100	H	×	—	—

【0029】

【発明の効果】本発明は印刷インキ及びトップコートを紫外線硬化型とすることを可能とし、エネルギー的にも★

★環境的にも優れたものであり、かつ下地との密着性及び硬化性の向上を実現させるものである。